

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日 2002年10月 3日  
Date of Application:

出願番号 特願2002-290828  
Application Number:

[ST. 10/C]: [JP2002-290828]

出願人 大日本印刷株式会社  
Applicant(s): 城戸 淳二

BEST AVAILABLE COPY

2003年10月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫

出証番号 出証特2003-3088670

【書類名】 特許願

【整理番号】 D1-2002-20

【提出日】 平成14年10月 3日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05B 33/10

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 森 利隆

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 大八木 康之

【発明者】

【住所又は居所】 山形県米沢市林泉寺三丁目 1 2 番 1 6 号

【氏名】 城戸 淳二

【特許出願人】

【識別番号】 000002897

【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代表者】 北島 義俊

【特許出願人】

【識別番号】 501231510

【氏名又は名称】 城戸 淳二

【代理人】

【識別番号】 100095463

【弁理士】

【氏名又は名称】 米田 潤三

【電話番号】 03-3255-7888

【選任した代理人】

【識別番号】 100098006

【弁理士】

【氏名又は名称】 皿田 秀夫

【電話番号】 03-3255-7888

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066213

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717238

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセント画像表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材と、該基材上に順次設けられた陽極層、有機層、光透過性を有する第一陰極層、光透過性を有する電子輸送保護層、および、光透過性を有する第二陰極層とを少なくとも備え、前記電子輸送保護層は電子輸送性有機材料中にアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセント画像表示装置。

【請求項 2】 前記第一陰極層はアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属からなり、前記第二陰極層は無機酸化物、無機窒化物の少なくとも 1 種からなることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置。

【請求項 3】 前記第一陰極層を構成するアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属は、前記電子輸送保護層に含有されるアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属と同一種であることを特徴とする請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置。

【請求項 4】 前記第一陰極層の厚みは  $0.1 \sim 10 \text{ nm}$  の範囲にあり、前記電子輸送保護層の厚みは  $3 \sim 300 \text{ nm}$  の範囲にあることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置。

【請求項 5】 前記陽極層は固有抵抗が  $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  以下の金属あるいは無機酸化物からなることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置。

【請求項 6】 前記電子輸送保護層を構成する前記電子輸送性有機材料とアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属のモル比率は、 $1:1 \sim 1:3$  の範囲にあることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置。

【請求項 7】 前記第二陰極層は成膜工程において酸素導入を行わない真空成膜法により形成されたものであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のい

ずれかに記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置。

【請求項 8】 前記第二陰極層は成膜工程において酸素含有体積比率が 1 / 300 以下であるアルゴンガスをスパッタガスとして使用したスパッタリング法により形成されたものであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置。

【請求項 9】 前記基材は、ガラス基板、シリコン基板、高分子フィルムのいずれかであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 8 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は有機エレクトロルミネッセント画像表示装置に係り、特に上面の陰極層側から光を取出すことができる有機エレクトロルミネッセント画像表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

【特許文献 1】 特開平 10-162959 号公報

【特許文献 2】 特開平 10-144957 号公報

【特許文献 3】 特開平 10-125469 号公報

【特許文献 4】 特開 2002-15859 号公報

【特許文献 5】 特開 2002-15860 号公報

【特許文献 6】 特開平 10-270171 号公報

【特許文献 7】 特開平 10-270172 号公報

有機のエレクトロルミネッセンス (EL) 素子は、自己発色により視認性が高いこと、液晶ディスプレイと異なり全固体ディスプレイであり耐衝撃性に優れること、応答速度が速いこと、温度変化の影響をあまり受けないこと、視野角が大きいこと等の利点をもっており、近年、画像表示装置における発光素子としての利用が注目されている。

【0003】

有機 E L 素子を用いた画像表示装置の構成は、陽極層／発光層／陰極層の積層構造を基本とし、ガラス基板等を用いた基材上に透明陽極層を形成する構成が通常採用されている。この場合、発光は基材側（陽極層側）から取出される。

近年、陰極層を透明にして発光を陰極層側から取出す試み（上面発光）がなされている。この上面発光の実現により、まず、陰極層と共に陽極層も透明にした場合、全体として透明な発光素子が可能となる。このような透明な発光素子の背景色として任意の色が採用でき、発光時以外にもカラフルなディスプレイとすることが可能となり、装飾性が改善される。一方、背景色として黒を採用することにより、発光時のコントラストが向上する。また、上面発光の実現により、カラーフィルタや色変換層を用いる場合は、発光層上に上記各層を配置することができ。さらに、アクティブ駆動表示装置の T F T（薄膜トランジスタ）により発光が遮蔽されることないため、開口率の高い表示装置が可能となる。

#### 【 0 0 0 4 】

陰極層を透明にすることにより上述の上面発光を可能とした有機 E L 画像表示装置の例としては、陽極層と陰極層との間に有機 E L 発光層を含む有機層が介在し、陰極層は電子注入金属層と非晶質透明導電層とからなり、この電子注入金属層が有機層に接するような構成が開示されている（特許文献 1）。また、陰極材料が有機層へ拡散するのを防止するために、陰極層と有機層の間に C a 拡散バリア層を設け、有機 E L 素子の短絡、特性の低下を防止するようにした構成が開示されている（特許文献 2）。また、両面発光の例として、透明陰極層を低抵抗化するために、透明陰極層と発光層との間に A g、M g、T i N 等の導電体層を介在させた構成が開示されている（特許文献 3）。さらに、有機層中への酸素やインジウムの侵入、拡散を防止する目的で、陽極層に T i N を用いた構成が開示されている（特許文献 4、特許文献 5）。また、発光効率を向上させるために、金属ドーピングを行った電子注入層を有機層と陰極層の間に設けて有機層中への電荷の注入を安定化させることが行われている（特許文献 6、特許文献 7）。

#### 【 0 0 0 5 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、上面発光を可能とした従来の有機 E L 画像表示装置では、透明陰極層

をスパッタリング法で形成する工程で、数百ボルトで高照射量のアルゴンイオンによる衝撃が有機層に加わり、有機層の構造が変化して電子注入層との界面で無放射消光が生じるという問題があった。また、透明陰極層の形成時の酸素導入により電子注入層にドーピングされている金属の酸化が避けられず、このため、電子注入層の電子注入機能が失われるという問題があった。

本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、上面の陰極層側から高効率で光を取り出し、高品質の画像表示が可能な有機エレクトロルミネッセント画像表示装置を提供することを目的とする。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

このような目的を達成するために、本発明の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置は、基材と、該基材上に順次設けられた陽極層、有機層、光透過性を有する第一陰極層、光透過性を有する電子輸送保護層、および、光透過性を有する第二陰極層とを少なくとも備え、前記電子輸送保護層は電子輸送性有機材料中にアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を含有するような構成とした。

本発明の他の態様として、前記第一陰極層はアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属からなり、前記第二陰極層は無機酸化物、無機窒化物の少なくとも1種からなるような構成とした。また、前記第一陰極層を構成するアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属は、前記電子輸送保護層に含有されるアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属と同一種であるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記第一陰極層の厚みは0.1～10nmの範囲にあり、前記電子輸送保護層の厚みは3～300nmの範囲にあるような構成とした。

#### 【0007】

本発明の他の態様として、前記陽極層は固有抵抗が $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の金属あるいは無機酸化物からなるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記電子輸送保護層を構成する前記電子輸送性有機材料とアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属のモル比率は、1:1～1:3の範囲にあるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記第二陰極層は成膜工程において酸素導入を行わない真空成膜法により形成されたものであるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記第二陰極層は成膜工程において酸素含有体積比率が 1/300 以下であるアルゴンガスをスパッタガスとして使用したスパッタリング法により形成されたものであるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記基材は、ガラス基板、シリコン基板、高分子フィルム of the いくつかであるような構成とした。

上記のような本発明では、第一陰極層と第二陰極層との間に介在する電子輸送保護層が、第二陰極層形成時の有機層や第一陰極層の劣化、酸化を防止する作用をなす。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について図面を参照しながら説明する。

図1は、本発明の有機エレクトロルミネッセント (EL) 画像表示装置の一実施形態を示す基本構成概念図である。図1において、有機EL画像表示装置1は、基材2と、この基材2上に順次設けられた陽極層3、有機層4、第一陰極層5、電子輸送保護層6、および、第二陰極層7とを備えている。このような有機EL画像表示装置1を構成する各部材を以下に説明する。

#### 【0009】

##### (1) 基材

有機EL画像表示装置1を構成する基材2は、有機EL画像表示装置1の支持体となるものであり、アクティブ駆動表示素子のTFT (薄膜トランジスタ) の製造工程 (例えば、多結晶シリコン成膜工程) でのプロセス温度を考慮すると、200℃以上の耐熱性を具備するものが好ましく、石英、ガラス、シリコンウエハ等の無機材料が好適に用いられる。また、TFTがアモルファスシリコンを用いたものである場合、プロセス温度が相対的に低くなり、このため上記材料の他に、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリイミド、ポリアミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン等の高分子材料を使用



することができる。但し、高分子材料を用いる場合、基材から発生するガスによる有機層 4 の劣化を防止するために、基材 2 の少なくとも陽極層形成面にはシリコン酸化物やシリコン窒化物等からなるガスバリア層を設ける必要がある。

このような基材 2 の厚みは、材料、画像表示装置の使用状況等を考慮して設定することができ、例えば、0.05～5mm 程度とすることができる。

#### 【0010】

##### (2) 陽極層

有機 EL 画像表示装置 1 を構成する陽極層 3 は導電性材料からなるものであれば特に制限はなく、固有抵抗が  $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  以下の金属あるいは無機酸化物からなるものとするることができる。具体的には、Au、Ta、W、Pt、Ni、Pd、Cr 等の金属、Al 合金、Ni 合金、Cr 合金等の金属電極層とすることができる。陽極層 3 が上記のような金属電極層である場合、可視領域 380～780nm の範囲における金属電極層の光反射率を 30% 以上、好ましくは 50% 以上とすることにより、有機層 4 で発生した光が陽極層 3 で反射され、陰極層側からの光の取り出し効率がより高いものとなる。尚、上記の反射率とは、紫外可視分光光度計（（株）島津製作所製 UV-2200A）を用い、室温、大気中において測定された値を示すものである。

#### 【0011】

また、陽極層 3 は、In-Sn-O (ITO)、In-Zn-O (IZO)、Zn-O、Zn-O-Al、Zn-Sn-O、In-O、Sn-O、Cd-O、Cd-In-O、Cd-Sn-O、Mg-In-O、Ca-Ga-O 等の導電性無機酸化物、金属ドーパされたポリチオフェン等の導電性高分子、 $\alpha$ -Si、 $\alpha$ -SiC、 $\alpha$ -C 等の非晶質半導体、 $\mu$ -C-Si、 $\mu$ -C-O-Si 等の微結晶等からなる透明電極層であってもよい。

#### 【0012】

さらに、陽極層 3 は、金属電極層と透明電極層の組み合わせ構造であってもよい。例えば、金属電極層上に透明電極層を光学設計された膜厚に形成することにより、有機層 4 で発生した光に含まれる特定波長の光の反射を光学的な干渉効果で防止することができる。これにより、有機 EL 画像表示装置 1 において円偏光

板を使用することなく光を取出すことができ、発光効率の損失を低減することができる。

このような陽極層 3 の厚みは、材質にもよるが、40～500 nm の範囲内、特に 100～300 nm の範囲内にあることが好ましい。陽極層 3 の厚みが 40 nm 未満であると、電気抵抗が高くなる場合があり、また、500 nm を超えると、パターン形成された陽極層 3 の端部に存在する段差により、上層（有機層 4、第一陰極層 5、電子輸送保護層 6、第二陰極層 7）に切れや断線が発生したり、陽極層 3 と第二陰極層 7 との短絡が生じることがあり好ましくない。

### 【0013】

#### （3）有機層

有機 EL 画像表示装置 1 を構成する有機層 4 は、発光層単独からなる構造、発光層の陽極層 3 側に正孔注入層あるいは正孔注入輸送層を設けた構造等とすることができる。

##### （3-1）発光層

有機層 4 を構成する発光層は、以下の機能を併せ持つものである。

- ・注入機能：電界印加時に陽極層または正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極層または電子注入層より電子を注入することができる機能

- ・輸送機能：注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる機能

- ・発光機能：電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能

このような機能をもつ発光層の材料としては、従来から有機層用の発光層材料として公知の材料を使用することができ、特に制限はなく、下記のような色素系、金属錯体系、高分子系の材料を挙げることができる。

### 【0014】

#### （色素系材料）

色素系材料としては、シクロペンダミン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピラゾロキノリン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、シロール誘導体、チオフェン環化合物、ピリジン環化合物、ペリノン誘導体、ペリレン誘導

体、オリゴチオフエン誘導体、トリフマニルアミン誘導体、オキサジアゾールダイマー、ピラゾリンダイマー等を挙げることができる。

#### 【0015】

(金属錯体系材料)

金属錯体系材料としては、アルミキノリノール錯体、ベンゾキノリノールベリリウム錯体、ベンゾオキサゾール亜鉛錯体、ベンゾチアゾール亜鉛錯体、アゾメチル亜鉛錯体、ポルフィリン亜鉛錯体、ユーロビウム錯体、イリジウム金属錯体、プラチナ金属錯体等、中心金属にAl、Zn、Be等、または、Tb、Eu、Dy等の希土類金属を有し、配位子にオキサジアゾール、チアジアゾール、フェニルピリジン、フェニルベンゾイミダゾール、キノリン構造等を有する金属錯体等を挙げることができる。

#### 【0016】

(高分子系材料)

高分子系材料としては、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフエン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリアセチレン誘導体等、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、上記色素体、金属錯体系発光材料を高分子化したもの等を挙げることができる。

発光層の形成は、例えば、蒸着法、印刷法、インクジェット法等によりパターン形状で形成する方法、発光層用の材料を塗工液としてスピンコーティング法、キャストリング法、ディッピング法、バーコート法、ブレードコート法、ロールコート法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スプレーコート法等の塗布法により塗布して形成する方法が挙げられる。発光層の厚みは特に制限はなく、例えば、10～200nm程度とすることができる。

#### 【0017】

(3-2) 正孔注入輸送層

正孔注入輸送層は、陽極層3により注入された正孔を発光層に輸送する機能を有するものであり、この正孔注入輸送層を陽極層3と発光層との間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入される。このような正孔注入輸送層は、例えば、陽極層3から注入された正孔を安定に発光層へ注入する

機能を有する正孔注入層、および、陽極層 3 から注入された正孔を発光層内へ輸送する機能を有する正孔輸送層のいずれか一方からなる場合、または、これらの両機能を有する層とすることができる。

#### 【0018】

正孔注入機能を発現する材料としては、陽極層 3 から発光層への正孔の注入を安定化させることが可能な材料であれば特に限定されない。具体的には、ドーブされたポリアニリン、ポリフェニレンビニレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリパラフェニレン、ポリアセチレン等の導電性高分子、または、テトラメチルフェニレンジアミン等の電子供与性化合物と、テトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレン等の電子受容性化合物からなる電荷移動錯体を形成する有機材料等を挙げることができる。

#### 【0019】

また、正孔輸送機能を発現する材料としては、陽極層 3 から注入された正孔を安定に発光層へ輸送する材料であれば特に限定されない。具体的には、ビス（*N*-ナフチル）-*N*-フェニルベンジジン（ $\alpha$ -NPD）、4，4，4-トリス（3-メチルフェニルフェニルアミノ）トリフェニルアミン（MTDATA）等が挙げられる。また、高分子量の材料としては、ポリビニルカルバゾール（PV Cz）、ポリ 3，4 エチレンジオキシチオフェン（PEDOT）、ポリフェニレンビニレン誘導体等が好適に使用される。

正孔注入輸送層の厚みは特に制限はなく、例えば、10～300 nm、好ましくは 30～100 nm 程度とすることができる。

#### 【0020】

##### （4）第一陰極層

有機 EL 画像表示装置 1 を構成する第一陰極層 5 は、第二陰極層 7 により注入された電子を安定に発光層に注入する機能、および、電子を発光層内へ輸送する機能のいずれか一方を有する層、または、これらの両機能を有する層とすることができる。

#### 【0021】

電子注入機能を発現する材料としては、発光層への電子注入を安定化させるこ

とができる材料であれば特に限定されない。このような材料としては、アルカリ金属やアルカリ土類金属の酸化物、フッ化物（例えば、 $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{LiO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ ）等が挙げられる。これらの中で特にアルカリ土類金属のフッ化物（ $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ ）が、有機層 4 の安定性と寿命の向上が図れる点で好ましく使用される。これは、アルカリ土類金属のフッ化物が、アルカリ金属の化合物やアルカリ土類金属の酸化物に比べて、水との反応性が低く、成膜中、あるいは、成膜後における吸水が少ないためである。さらに、アルカリ土類金属のフッ化物が、アルカリ金属の化合物に比べて、融点が高く耐熱安定性が優れるためである。尚、第一陰極層 5 を構成するアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属と、後述する電子輸送保護層 6 に含有されるアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属とを同じものとするにより、同じ蒸発源での連続成膜が可能となり、成膜工程の時間短縮が図れることとなり好ましい。

#### 【0022】

また、後述する第二陰極層 7 としてインジウム酸化物のような仕事関数が 4.6 eV 以上の透明酸化物導電材料を用いた場合、第一陰極層 5 として、仕事関数が 4.0 eV 以下の材料を用いて電子注入層を形成することが好ましい。すなわち、第二陰極層 7 が仕事関数が 4.6 eV 以上の透明酸化物導電材料で形成されている場合、第二陰極層 7 と発光層との界面におけるエネルギー障壁が高くなり、低駆動電圧下では、第二陰極層 7 から発光層へ直接電子を注入することは困難である。しかし、これらの層の間に位置する第一陰極層 5 を仕事関数が 4.0 eV 以下の電子注入層とすることにより、電子の注入が容易となる。仕事関数が 4.0 eV 以下の材料としては、Ba、Ca、Li、Cs、Mg 等が挙げられる。

#### 【0023】

電子輸送機能を発現する材料としては、第二陰極層 7 から、あるいは、上記の電子注入層から注入された電子を発光層内に輸送することができる材料であれば特に限定されない。具体的には、バソキュプロイン（BCP）、バソフェナントロリン（Bphen）等を挙げることができる。

上述のような材料からなる第一陰極層 5 の厚みは、十分な光透過性を得るため

に薄膜化が必要であり、0.1～50 nm、好ましくは0.1～20 nm、より好ましくは0.1～10 nm程度とする。

#### 【0024】

##### (5) 電子輸送保護層

有機EL画像表示装置1を構成する電子輸送保護層6は、有機層4と第一陰極層5の保護層としての機能と、電子輸送層としての機能の両方を有するものである。このような電子輸送保護層6は、電子輸送性の有機材料にアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を混合したものであり、電子移動度が大きく厚膜化することが可能であるため、発光層へ電子を安定して輸送することができ、かつ、スパッタリング成膜時の保護層として機能することができる。上記の電子輸送性有機材料としては、例えば、バソキュプロイン(BCP)、バソフェナントロリン(Bphen)等を挙げることができる。また、上記のアルカリ金属、アルカリ土類金属としては、Li、Cs、Ba、Sr、Ca等が挙げられる。電子輸送保護層6における電子輸送性有機材料とアルカリ金属やアルカリ土類金属のモル比率は、1:1～1:3、好ましくは1:1～1:2程度である。このような電子輸送保護層6の厚みは、電子移動度が大きく、かつ、光透過性が金属単体に比べて高いことから、3～1000 nm、好ましくは3～300 nm、より好ましくは10～100 nm程度とすることができる。

#### 【0025】

##### (6) 第二陰極層

有機EL画像表示装置1を構成する第二陰極層7は、透明性のある導電性材料からなるものであれば特に制限はなく、例えば、In-Sn-O(ITO)、In-Zn-O(IZO)、Zn-O、Zn-O-Al、Zn-Sn-O等の導電性酸化物を挙げることができる。これらの中で、ITO、IZOが特に好ましく使用される。ITO、IZOは導電性および光透過性が高く、電気低効率が低いことから、光の取り出し効率を向上させるとともに、有機層4の駆動電圧を低電圧化することができる。

このような第二陰極層7の厚みは10～500 nmの範囲、特に50～300 nmの範囲が好ましく、また、可視領域380～780 nmにおける光透過率は

50%以上、特に80%以上とすることが好ましい。第二陰極層7の厚みが10nm未満であると導電性が不十分となり、500nmを超えると光透過性が不十分となり、また、製造工程、あるいは、製造後において有機EL画像表示装置を変形させた時に、第二陰極層7にクラック等の欠陥が発生し易くなり好ましくない。

#### 【0026】

このような第二陰極層7は、スパッタリング法、イオンプレーティング法、電子ビーム法等の真空成膜法により形成することができる。例えば、スパッタリング法による第二陰極層7の形成では、上記の電子輸送保護層6の存在によって、数百ボルトで高照射量のアルゴンイオンによる衝撃が有機層4に加わることが防止され、また、酸素導入による有機層4、第一陰極層5の酸化が防止される。

#### 【0027】

尚、本発明では、第二陰極層7上にカラーフィルタ層および／または色変換蛍光体層を設けて、各色の光を色補正して色純度を高めてもよい。カラーフィルタ層としては、例えば、青色着色層、赤色着色層、緑色着色層の各層をアゾ系、フタロシアニン系、アントラキノン系等の顔料の1種または複数種を感光性樹脂に分散して調製した樹脂組成物を用いて形成したものとすることができる。また、色変換蛍光体層は、例えば、所望の蛍光色素と樹脂とを分散、または可溶化させた塗布液をスピンコート、ロールコート、キャストコート等の方法で塗布して成膜し、これをフォトリソグラフィ法でパターンニングする方法等により赤色変換蛍光体層、緑色変換蛍光体層、青色変換蛍光体層の各層を形成したものとすることができる。

#### 【0028】

##### 【実施例】

次に、実施例を示して本発明を更に詳細に説明する。

##### 【実施例1】

基材として、25mm×25mm、厚み0.7mmの透明ガラス基板（NHテクノグラス社製 無アルカリガラスNA35）を準備し、この透明ガラス基板を定法にしたがって洗浄した後、マグネトロンスパッタリング法により膜厚150

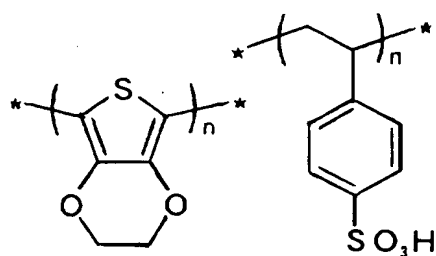
nmのCr薄膜を形成した。このCr薄膜の形成では、スパッタガスとしてArを使用し、圧力0.3Pa、DC出力1.0kWとした。次いで、上記のCr薄膜上に感光性レジスト（東京応化工業（株）製OFPR-800）を塗布し、マスク露光、現像（東京応化工業（株）製NMD3を使用）、エッチング（エッチング溶液：ザ・インクテック（株）製MR-E2000）を行って、幅2mmのライン状の陽極層を2本形成した。尚、この陽極層のパターニングはドライエッチングでもよい。

### 【0029】

次に、上記の陽極層を覆うように透明ガラス基板上に、下記構造式（1）で示されるポリエチレンジオキシチオフエン（PEDOT）とポリスチレンスルホネート（PSS）との混合物であるバイエル社製Baytron PCH8000をスピコート法により塗布、乾燥して正孔注入輸送層（厚み80nm）を形成した。

### 【0030】

#### 【化1】



構造式（1）

PEDOT-PSS

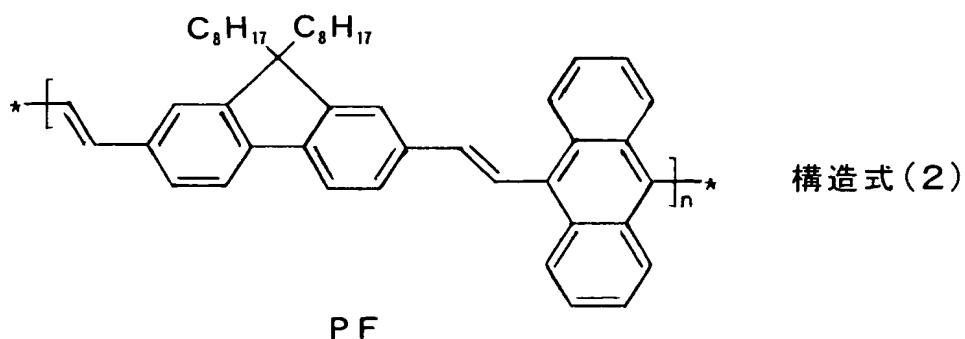
### 【0031】

次いで、酸素濃度0.8ppm以下、湿度1ppm以下（露点-11.5℃）の環境条件であるグローブボックス中にて、正孔注入輸送層上に下記構造式（2）で示されるポリ（ジオクチルジビニレンフルオレン-*c o*-アントラセン）（PF）であるADS（株）製ADS106GE）をスピコート法により塗布、乾燥して発光層（厚み80nm）を形成した。

### 【0032】



## 【化2】



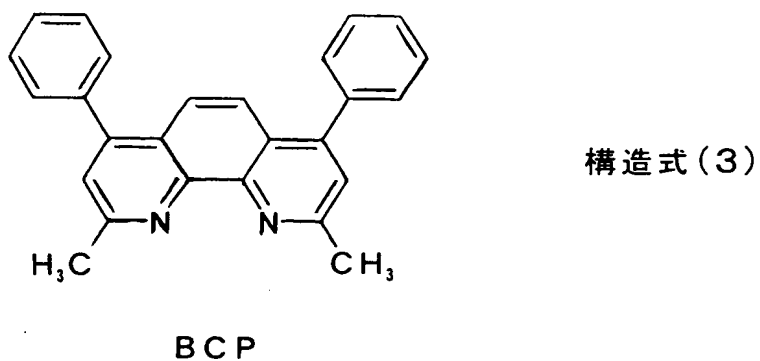
## 【0033】

更に、上記の発光層上にCaを真空加熱蒸着により3nmの厚みで成膜して第一陰極層を形成した。

次に、第一陰極層上に、下記構造式(3)に示すバソキュプロイン(BCP)とLiの共蒸着膜(厚み50nm)を成膜して電子輸送保護層とした。この電子輸送保護層の成膜条件は、真空度 $5 \times 10^{-5}$ Paとし、また、BCPとLiのモル比率が1:2になるようにBCPの成膜速度を2Å/秒に調節した。

## 【0034】

## 【化3】



## 【0035】

次に、マグネトロンスパッタリング法によりIZO薄膜(厚み150nm)を電子輸送保護層上に成膜して第二陰極層とした。この第二陰極層の形成では、上記の発光層へのスパッタダメージを軽減するため、対向ターゲット式マグネトロンスパッタリング装置を用いた。また、第二陰極層の成膜条件として、スパッタ

ガスはArとO<sub>2</sub>の混合ガス（体積比Ar：O<sub>2</sub>=400：1）を使用し、圧力0.1Pa、RF出力100W、DC出力150Wとした。そして、成膜速度4Å/秒でガス圧 $5.5 \times 10^{-2}$ Paの条件下でマスクを使用して幅2mmのライン状の第二陰極層を上記の陽極層と交差するように形成した。

以上により、幅2mmのライン状にパターンニングされた陽極層と、この陽極に直交するように幅2mmのライン状で形成された第二陰極層を備え、4ヶ所の発光エリア（面積4mm<sup>2</sup>）を有する有機EL表示装置を作製した。

#### 【0036】

この有機EL表示装置の陽極層と第二陰極層に電圧5Vを印加した時の電流密度は47mA/cm<sup>2</sup>で、上面（陰極層）側から測定した発光エリアの輝度は約1800cd/m<sup>2</sup>であった。また、上記の有機EL表示装置を0.5mAで240時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察（30倍）したところ、ダークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、電子輸送保護層が存在することにより、第二陰極層の形成時における発光層や第一陰極層の劣化、酸化が防止されていることが確認された。

#### 【0037】

##### [実施例2]

第二陰極層として、IZO薄膜の代わりにTiN薄膜を設けた他は、実施例1と同様にして、有機EL表示装置を作製した。TiN薄膜の成膜条件として、スパッタガスはArガスのみを使用し、圧力0.1Pa、RF出力100W、DC出力150Wとした。そして、成膜速度4Å/秒でガス圧 $5.5 \times 10^{-2}$ Paの条件下で厚み150nmのTiN薄膜を形成した。

#### 【0038】

上記の有機EL表示装置の陽極層と第二陰極層に電圧5Vを印加した時の電流密度は42mA/cm<sup>2</sup>で、上面（陰極層）側から測定した発光エリアの輝度は約1700cd/m<sup>2</sup>であった。また、上記の有機EL表示装置を0.5mAで240時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察（30倍）したところ、ダークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、電子輸送保護層が存在することにより、第二陰極層の形成時における発光層や

第一陰極層の劣化、酸化が防止されていることが確認された。

### 【0039】

#### [実施例 3]

Li の代わりに Ca をバソキュプロイン (BCP) に含有させた電子輸送保護層 (厚み 50 nm) を設けた他は、実施例 1 と同様にして、有機 EL 表示装置を作製した。尚、BCP と Ca のモル比率が 1 : 2 になるように BCP の成膜速度を調節した。

### 【0040】

上記の有機 EL 表示装置の陽極層と第二陰極層に電圧 5 V を印加した時の電流密度は  $50 \text{ mA/cm}^2$  で、上面 (陰極層) 側から測定した発光エリアの輝度は約  $1800 \text{ cd/m}^2$  であった。また、上記の有機 EL 表示装置を 0.5 mA で 240 時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察 (30 倍) したところ、ダークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、電子輸送保護層が存在することにより、第二陰極層の形成時における発光層や第一陰極層の劣化、酸化が防止されていることが確認された。

### 【0041】

#### [比較例 1]

第一陰極層を設けない他は、実施例 3 と同様にして、有機 EL 表示装置を作製した。

上記の有機 EL 表示装置の陽極層と第二陰極層に電圧 5 V を印加した時の電流密度は  $6 \text{ mA/cm}^2$  で、上面 (陰極層) 側から測定した発光エリアの輝度は約  $500 \text{ cd/m}^2$  であり、実施例 1 ~ 3 の有機 EL 表示装置に比べて発光特性は悪いものであった。ただし、上記の有機 EL 表示装置を 1.0 mA で 240 時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察 (30 倍) したところ、ダークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、電子輸送保護層が存在することにより、第二陰極層の形成時における発光層の劣化、酸化が防止されていることが確認された。また、共役系高分子からなる有機 EL 素子において、アルカリ金属またはアルカリ土類金属からなる第一電極層が設けられていないことにより、発光特性が低下することを確認した。

## 【0042】

## [比較例 2]

電子輸送保護層として、Li を含有せずバソキュプロイン (BCP) のみからなる電子輸送保護層を設けた他は、実施例 1 と同様にして、有機 EL 表示装置を作製した。

上記の有機 EL 表示装置の陽極層と第二陰極層に電圧 5 V を印加した時の電流密度は  $0.04 \text{ mA/cm}^2$  で、上面 (陰極層) 側から測定した発光エリアの輝度は約  $0.1 \text{ cd/m}^2$  であり、実施例 1 ~ 3 の有機 EL 表示装置に比べて発光特性は極めて悪いものであった。ただし、上記の有機 EL 表示装置を  $1.0 \text{ mA}$  で 240 時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察 (30 倍) したところ、ダークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、電子輸送保護層が存在することにより、第二陰極層の形成時における発光層や第一陰極層の劣化、酸化が防止されていることが確認された。また、電子輸送保護層にアルカリ金属やアルカリ土類金属が含有されていないことにより、電子輸送保護層の電荷輸送能が減少し、電界強度が低下したため、発光特性が低下することを確認した。

## 【0043】

## [比較例 3]

電子輸送保護層を形成しない他は、実施例 1 と同様にして、有機 EL 表示装置を作製した。

上記の有機 EL 表示装置の陽極層と第二陰極層に電圧 5 V を印加した時の電流密度は  $30 \text{ mA/cm}^2$  で、上面 (陰極層) 側から測定した発光エリアの輝度は約  $1200 \text{ cd/m}^2$  であり、実施例 1 ~ 3 の有機 EL 表示装置に比べて発光特性は低下するものであった。また、上記の有機 EL 表示装置を  $0.5 \text{ mA}$  で 240 時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察 (30 倍) したところ、直径約  $0.1 \text{ mm}$  のダークスポットが  $1 \text{ mm}^2$  の範囲に数個の割合で確認された。この結果より、上記発光エリアでは、第二陰極層の形成時に発光層や第一陰極層の劣化、酸化が生じていることが確認された。

## 【0044】

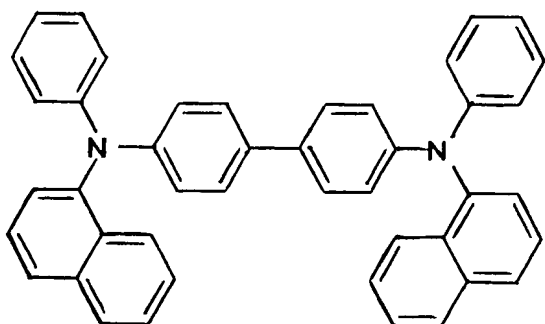
## [実施例 4]

まず、実施例 1 と同様にして、陽極層を形成した。

次に、上記の陽極層を覆うように透明ガラス基板上に、下記構造式 (4) に示すビス (N-ナフチル) -N-フェニルベンジジン ( $\alpha$ -NPD) を真空加熱蒸着法により成膜して正孔注入輸送層 (厚み 40 nm) を形成した。

【0045】

## 【化 4】



構造式 (4)

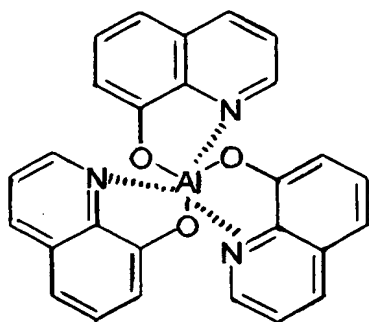
 $\alpha$ NPD

【0046】

次いで、正孔注入輸送層上に真空蒸着法により下記構造式 (5) に示すアルミニウムキノリノール金属錯体 (Alq3) を成膜して発光層 (厚み 60 nm) を形成した。

【0047】

## 【化 5】



構造式 (5)

Alq3

【0048】

次に、上記の発光層上にLiを真空加熱蒸着により3nmの厚みで成膜して第一陰極層を形成した。その後、実施例1と同様にして、電子輸送保護層、および、第二陰極層を形成し、有機EL表示装置を作製した。

この有機EL表示装置の陽極層と第二陰極層に電圧6Vを印加した時の電流密度は $13\text{ mA/cm}^2$ で、上面（陰極層）側から測定した発光エリアの輝度は約 $370\text{ cd/m}^2$ であった。また、上記の有機EL表示装置を2.5mAで240時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察（30倍）したところ、ダークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、電子輸送保護層が存在することにより、第二陰極層の形成時における発光層や第一陰極層の劣化、酸化が防止されていることが確認された。

#### 【0049】

##### [実施例5]

第二陰極層として、IZO薄膜の代わりにTiN薄膜を設けた他は、実施例4と同様にして、有機EL表示装置を作製した。TiN薄膜の成膜条件として、スパッタガスはArガスのみを使用し、圧力0.1Pa、RF出力100W、DC出力150Wとした。そして、成膜速度 $4\text{ Å/秒}$ でガス圧 $5.5 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ の条件下で厚み150nmのTiN薄膜を形成した。

上記の有機EL表示装置の陽極層と第二陰極層に電圧6Vを印加した時の電流密度は $12\text{ mA/cm}^2$ で、上面（陰極層）側から測定した発光エリアの輝度は約 $340\text{ cd/m}^2$ であった。また、上記の有機EL表示装置を2.5mAで240時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察（30倍）したところ、ダークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、電子輸送保護層が存在することにより、第二陰極層の形成時における発光層や第一陰極層の劣化、酸化が防止されていることが確認された。

#### 【0050】

##### [比較例4]

第一陰極層を設けない他は、実施例4と同様にして、有機EL表示装置を作製した。

上記の有機EL表示装置の陽極層と第二陰極層に電圧6Vを印加した時の電流

密度は  $11 \text{ mA/cm}^2$  で、上面（陰極層）側から測定した発光エリアの輝度は約  $330 \text{ cd/m}^2$  であり、実施例 4、5 の有機 EL 表示装置に比べて発光特性は悪いものであった。ただし、上記の有機 EL 表示装置を  $2.5 \text{ mA}$  で 240 時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察（30 倍）したところ、ダークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、電子輸送保護層が存在することにより、第二陰極層の形成時における発光層の劣化、酸化が防止されていることが確認された。

#### 【0051】

##### [比較例 5]

電子輸送保護層を形成しない他は、実施例 4 と同様にして、有機 EL 表示装置を作製した。

上記の有機 EL 表示装置の陽極層と第二陰極層に電圧  $6 \text{ V}$  を印加した時の電流密度は  $6 \text{ mA/cm}^2$  で、上面（陰極層）側から測定した発光エリアの輝度は約  $180 \text{ cd/m}^2$  であり、実施例 4、5 の有機 EL 表示装置に比べて発光特性は悪いものであった。また、上記の有機 EL 表示装置を  $2.5 \text{ mA}$  で 240 時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察（30 倍）したところ、直径約  $0.1 \text{ mm}$  のダークスポットが  $1 \text{ mm}^2$  の範囲に数個の割合で確認された。この結果より、上記発光エリアでは、第二陰極層の形成時に発光層や第一陰極層の劣化、酸化が生じていることが確認された。

#### 【0052】

##### 【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば第一陰極層と第二陰極層との間に電子輸送保護層を介在させ、この電子輸送保護層を有機材料中にアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を含有するものとしたので、光透過性を有する第二陰極層の形成時において有機層や第一陰極層の劣化、酸化が防止され、これにより、有機層や第一陰極層は特性劣化のない信頼性の高いものとなり、上面の第二陰極層側から高効率で光を取り出して高品質の画像表示が可能な有機エレクトロルミネッセント画像表示装置が得られる。

##### 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

本発明の有機エレクトロルミネッセント（EL）画像表示装置の一実施形態を示す基本構成概念図である。

## 【符号の説明】

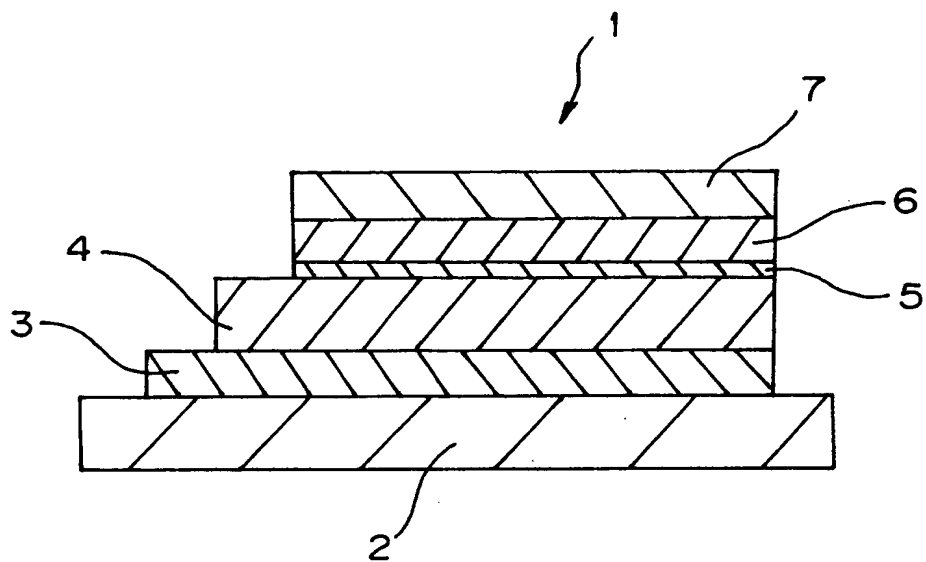
- 1…有機エレクトロルミネッセント画像表示装置
- 2…基材
- 3…陽極層
- 4…有機層
- 5…第一陰極層
- 6…電子輸送保護層
- 7…第二陰極層



【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 上面の陰極層側から高効率で光を取り出し、高品質の画像表示が可能な有機エレクトロルミネッセント画像表示装置を提供する。

【解決手段】 有機エレクトロルミネッセント画像表示装置を、基材上に順次設けられた陽極層、有機層、光透過性を有する第一陰極層、光透過性を有する電子輸送保護層、および、光透過性を有する第二陰極層とを少なくとも備えたものとし、電子輸送保護層は有機材料中にアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を含有する薄膜とした。

【選択図】 図 1

特願 2002-290828

出願人履歴情報

識別番号

[000002897]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

氏 名

大日本印刷株式会社

特願 2 0 0 2 - 2 9 0 8 2 8

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 5 0 1 2 3 1 5 1 0 ]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 9 月 2 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山形県米沢市林泉寺 3 - 1 2 - 1 6

氏 名

城戸 淳二